

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-188702

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	NKA			
C 0 8 G 73/06	NTM			
C 0 9 J 163/00	JFP			

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-19657

(22) 出願日 平成7年(1995)1月11日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 辻 宏之

滋賀県大津市比叡辻1-25-1

(72) 発明者 原 昌之

滋賀県大津市下坂本6丁目-25-17-309

(74) 代理人 弁理士 楠本 高義

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 低硬化収縮率が求められる接着剤、コーティング剤、塗料、注型用樹脂、封止樹脂、ソルダーレジスト、電気・電子機器等のハウジング材料用樹脂等に使用される熱硬化性樹脂組成物において、従来のエポキシ樹脂系組成物で問題となっていた熱硬化性樹脂組成物の硬化収縮による寸法変化を解決し、接着性、耐熱性に優れ、かつ硬化収縮の小さい、高寸法安定性に寄与する熱硬化性樹脂組成物とその製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 シアナート樹脂をイミドカーボネートに変換した後、これにエポキシ樹脂を配合して熱硬化性樹脂組成物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シアナート樹脂と少なくとも1個以上のフェノール性水酸基を含む化合物とエポキシ樹脂とからなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 イミドカーボネートとエポキシ樹脂とからなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 前記イミドカーボネートがシアナート樹脂と少なくとも1個以上のフェノール性水酸基を含む化合物とから合成されることを特徴とする請求項2に記載する熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 エポキシ樹脂の存在下でシアナート樹脂と少なくとも1個以上のフェノール性水酸基を含む化合物とからイミドカーボネートを合成して得ることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】 エポキシ樹脂の存在下でシアナート樹脂と少なくとも1個以上のフェノール性水酸基を含む化合物とからイミドカーボネートを合成した後、エポキシ樹脂を添加して得ることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】 エポキシ樹脂を存在させずにシアナート樹脂と少なくとも1個以上のフェノール性水酸基を含む化合物とからイミドカーボネートを合成した後、エポキシ樹脂を添加して得ることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、低硬化収縮率が求められる接着剤、コーティング剤、塗料、注型用樹脂、電子部品実装用の基板用途に用いられる封止用樹脂、ソルダーレジスト、電気・電子機器等のハウジング材料用樹脂等に使用できる熱硬化性樹脂組成物とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、電気・電子部品は小型化、薄型化に伴い回路の細線化が進み、使用部材の寸法変化は細線化した回路構成に対して断線や短絡などの故障を招来する危険がある。従って、これら電気・電子部品に使用される部材には高い精度での寸法安定性が要求されており、このような部材に用いられる熱硬化性樹脂組成物にはエポキシ樹脂系の熱硬化性樹脂が従来より多用されている。

【0003】 エポキシ樹脂系の熱硬化性樹脂は基本的にエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤から構成されており、エポキシ樹脂硬化剤としては、アミン類、酸無水物、ポリアミド類、イミダゾール類、イソシアナート類等が用いられている。

【0004】 エポキシ樹脂は、上記エポキシ樹脂硬化剤によってエポキシ環の開環反応が引き起こされて硬化が進行する。また、その硬化物は分子中に極性の水酸基やエーテル結合を持っているため、他の物質との接着性が

優れ、接着強度も大である。更に、エポキシ樹脂硬化物は優れた耐熱性と、他の熱硬化性樹脂に比べて硬化収縮が小さいという特徴も具有しているが、硬化収縮については、たとえそれが他の熱硬化性樹脂に比して僅少であっても、硬化物内部のクラック発生や被着物の変形の誘因となることがあるため、高い精度での寸法安定性が要求される用途には不適當である。熱硬化性樹脂の硬化収縮に起因するこのような問題を改善する方法としては樹脂中へのフィラー等の配合による対策が採られている

10 が、この方法では、配合されたフィラーによって樹脂表面の平滑性が悪くなるばかりでなく、樹脂の強度低下を招来する危険もある。また逆に、樹脂の強度を維持できる範囲内のフィラー含有量では硬化収縮を十分に相殺できない為、熱硬化性樹脂の硬化収縮に起因する問題は依然解決されない。

【0005】 このように、エポキシ樹脂又はフィラー配合エポキシ樹脂によっては解決されない熱硬化性樹脂の硬化収縮の問題に対し、シアナート樹脂のように硬化膨張する特性を有する熱硬化性樹脂を用いることにより解決を図る方法も考えられる。これは、シアナート樹脂のみか、またはシアナート樹脂と少なくとも1個以上のフェノール性水酸基を含む化合物との混合系か、またはシアナート樹脂とエポキシ樹脂との混合系を熱硬化性樹脂成分とする方法である。

【0006】 しかし、かかる熱硬化性樹脂の成分構成を採ったとしても、以下に示す問題が生じる。即ち、シアナート樹脂単独の構成では、シアナート樹脂の硬化を完全に終了させる為に200℃近い高温で反応を行う必要があるため、封止樹脂やソルダーレジストの為の用途としては好ましくない。シアナート樹脂と少なくとも1個以上のフェノール性水酸基を含む化合物の構成では、シアナート樹脂単独の場合よりも低温でシアナート樹脂の硬化は進行するが、接着力に劣るため接着剤としては好ましくない。

【0007】 一方、接着力に優れたエポキシ樹脂をシアナート樹脂に対して配合し、かかる混合系によって両者の特性を調和させる方法も考えられる。この方法により、確かに優れた耐熱性及び接着性を発現させることはできるが、シアナート樹脂は自らの硬化反応以外にエポキシ樹脂との反応も生ずるため、シアナート樹脂単独での硬化反応が阻害される。従って、シアナート樹脂本来の硬化膨張が充分に発揮されず、硬化膨張する特性を期待してシアナート樹脂を熱硬化性樹脂成分構成に含めることの意義が減殺させられることになる。

【0008】 このような実状の下、本発明者らは上記従来の問題点を解決し、接着性、耐熱性に優れ、かつ硬化収縮が小さく、高寸法安定性に寄与する熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的に鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成した。

50 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係る熱硬化性樹脂組成物の要旨とするところは、シアナート樹脂と少なくとも 1 個以上のフェノール性水酸基を含む化合物とエポキシ樹脂とからなることにある。

【0010】次に、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物の他の要旨とするところは、イミドカーボネートとエポキシ樹脂とからなることにある。

【0011】また、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物において、前記イミドカーボネートがシアナート樹脂と少なくとも 1 個以上のフェノール性水酸基を含む化合物とから合成されることにある。

【0012】本発明に係る熱硬化性樹脂組成物の製造方法の要旨とするところは、エポキシ樹脂の存在下でシアナート樹脂と少なくとも 1 個以上のフェノール性水酸基を含む化合物とからイミドカーボネートを合成することにある。

【0013】次に、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物の製造方法の他の要旨とするところは、エポキシ樹脂の存在下でシアナート樹脂と少なくとも 1 個以上のフェノール性水酸基を含む化合物とからイミドカーボネートを合成した後、エポキシ樹脂を添加することにある。

【0014】更に、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物の製造方法の他の要旨とするところは、エポキシ樹脂を存在させずにシアナート樹脂と少なくとも 1 個以上のフェノール性水酸基を含む化合物とからイミドカーボネートを合成した後、エポキシ樹脂を添加することにある。

→ 【0015】即ち、本発明の特徴は、シアナート樹脂をその硬化物の中間体であるイミドカーボネートに変換した状態で保持し、イミドカーボネートとエポキシ樹脂との混合系からなる熱硬化性樹脂組成物を硬化させることにより、シアナート樹脂もエポキシ樹脂も自身のみによる反応から各々の硬化物を生じる点にある。シアナート樹脂をイミドカーボネートに変換することでシアナート基とエポキシ基が反応するのを防ぎ、各々の熱硬化性樹脂成分がその成分同士による反応で硬化物になることができる。従って、シアナート基とエポキシ基が反応してシアナート樹脂の硬化膨張発現が阻害されるのを回避できる。

→ 【0016】この結果、シアナート樹脂が本来的に具有する硬化膨張の特性をエポキシ樹脂との混合系においても滅殺させることなく発現することができる。これにより、シアナート樹脂の硬化膨張がエポキシ樹脂の硬化収縮を十分に相殺し、熱硬化性樹脂成分の硬化収縮に起因する問題を解決することができる。また、エポキシ樹脂を熱硬化性樹脂の成分構成に採用することにより、接着性及び耐熱性に優れた熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。尚、シアナート樹脂と反応したフェノール性水酸基は、シアナート樹脂硬化反応の進行に伴って再び生じ、エポキシ樹脂の硬化にも寄与する。

【0017】イミドカーボネートはシアナート樹脂と少

なくとも 1 個以上のフェノール性水酸基を含む化合物とが反応してシアナート樹脂硬化物に至る前段階の中間体である。シアナート樹脂と少なくとも 1 個以上のフェノール性水酸基を含む化合物との反応によるシアナート樹脂硬化物の生成は無溶媒下で行うことができるが、この反応をイミドカーボネートの段階で有効に停止させるのは通常困難である。また、有機溶媒が存在する場合、シアナート樹脂と少なくとも 1 個以上のフェノール性水酸基を含む化合物のみでは反応が進行しにくい。本発明においては、シアナート基とエポキシ基との反応を防止する観点から、イミドカーボネートを合成し、かつイミドカーボネートの状態で反応を停止させることが必要である。イミドカーボネートの合成手段を以下に掲げる。

【0018】有機溶媒が存在する場合、シアナート樹脂と少なくとも 1 個以上のフェノール性水酸基を含む化合物に対して更にエポキシ樹脂を添加することにより、シアナート樹脂と少なくとも 1 個以上のフェノール性水酸基を含む化合物との反応が有効に進行し、イミドカーボネートを得ることができる。また、シアナート基の消失を確認の後、溶媒を加えて生成物の濃度を下げることにより、イミドカーボネート生成の段階で反応を停止させることができる。シアナート基の消失は赤外線吸収分光法等の分析手法で検知することができる。エポキシ樹脂は、この反応において自らは実質的に化学変化することがなく、イミドカーボネート生成触媒としての役割を担う。また、この反応においてエポキシ基は、シアナート基とは反応せず、シアナート基同士による硬化反応を阻害することがない。

【0019】また、有機溶媒存在下でのイミドカーボネート生成反応は常温でも進行するが、より沸点の高い溶媒を用いて反応温度を高くすることにより反応時間を短縮することもできる。しかし、反応が速すぎると反応の制御（反応の停止）が困難となるため、反応温度は 20～150℃程度が好ましい。また、かかる反応は、全てのシアナート基がイミドカーボネートに変換するまで行う。反応時間は反応温度によって異なるが、通常 1～20 時間程度を要する。

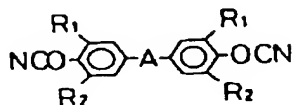
【0020】かかるイミドカーボネート合成反応において全てのシアナート基がイミドカーボネートに変換したことを確認した後、加熱を止め、有機溶媒を加えて反応生成物の濃度を低下させることにより反応を停止させる。反応が進行しすぎると有機溶媒に溶けにくくなるため、シアナート基の消失と同時に反応を停止させることが必要である。尚、イミドカーボネート生成反応の反応率は赤外吸収分光法を用いて評価することができる。

【0021】その後、耐熱性及び接着性を熱硬化性樹脂組成物に付与するため、得られたイミドカーボネートに対してエポキシ樹脂を添加し、溶剤で適当に希釈して十分に攪拌すると本発明に係る熱硬化性樹脂組成物が得られる。

5

【0022】本発明におけるシアナート樹脂としては、一般式(1)化1

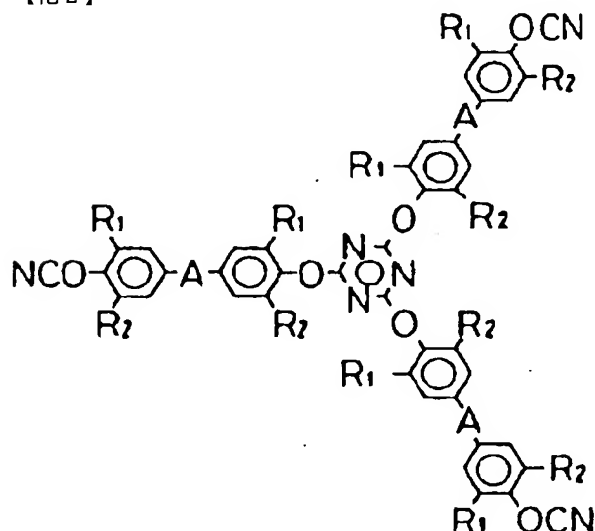
【化1】



(式中、R₁、R₂は1価の置換基、Aは2価の結合基(単結合を含む)を示す。)で示されるモノマー由来の芳香族シアナート樹脂が好ましい。

【0023】特に、前記一般式(1)で示される芳香族シアナート樹脂を50%以下の範囲でオリゴマー化した状態、即ち全シアナート基の50%以下のシアナート基が一般式(2)化2

【化2】



(式中、R₁、R₂は1価の置換基、Aは2価の結合基(単結合を含む)を示す。)で示されるトリアジン環を形成した状態で用いるのが硬化膨張を発現させる為にはより好ましい。

【0024】前記一般式(1)又は(2)で示される芳香族シアナート樹脂において、R₁、R₂は同一であっても異なっても良い。R₁及びR₂基は1価の置換基であり、水素、アルキル基、アリール基、ハロゲン等を挙げることができる。R₁、R₂が水素である場合のシアナート樹脂が好ましく用いられる。

【0025】アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基及び異性体ペンチル基等を用いることができる。なかでも炭素数1~4のアルキル基が好ましく、更に好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基である。

【0026】アリール基としては、フェニル基、o-メチルフェニル基、m-メチルフェニル基、p-メチル

6

フェニル基や炭素数2~4のアルキル基で2置換したフェニル基や1-ナフチル基、2-ナフチル基、炭素数1~4のアルキル基で置換したナフチル基などを用いることができる。なかでもフェニル基、炭素数1~4のアルキル基でモノ置換したフェニル基及び炭素数1~4のアルキル基でジ置換したフェニル基が好ましい。更に好ましくは、フェニル基及びメチル基でモノ置換したフェニル基である。

【0027】ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を用いることができるが、なかでも塩素、臭素が好ましい。

【0028】また、前記一般式(1)又は一般式(2)中のAとしては単結合、未置換メチレン基の他、メチレン基の1つ又は2つの水素原子をアルキル基及び/又はアリール基で置換したメチレン基として、イソプロピリデン基、炭素数2~10のアルキリデン基、ジフェニルメチレン基、フェニル(メチル)メチレン基、フェニル(エチル)メチレン基、1,1-エチレン基、1,1-エチレン基、1,1-プロピレン基、フェニルメチレン基等を用いることができる。2価の5員もしくは6員の環状脂肪族基として1,1-シクロペンチレン基、1,1-シクロヘキシレン基等を用いることができる。また、スルホン酸、2価の硫黄、2価の酸素、2価のカルボニル基、テトラメチルキシリデン基やフェニレン基も好ましい。テトラメチルキシリデン基とは、2個のイソプロピリデン基で置換されたベンゼンのことである。

【0029】特に、前記一般式(1)又は一般式(2)中のR₁、R₂が水素、アルキル基、ハロゲン基のいずれかの組合せであり、Aが未置換メチレン基、イソプロピリデン基、酸素のいずれかであるシアナート樹脂が好ましい。

【0030】入手の容易さやコスト面から考えると、ビスフェノールAのジシアナートやテトラメチルビスフェノールFのジシアナート、ビスフェノールCのジシアナート等が特に好ましい。

【0031】また、フェノール性水酸基を含む化合物としては、不揮発性のものを用いるのが好ましく、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等の各種ビスフェノール類又はノニルフェノール等が例示される。

【0032】エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、グリジルエーテル型エポキシ樹脂、グリジルアミン型エポキシ樹脂等種々のエポキシ樹脂を用いることができる。

【0033】これら上記の樹脂成分は溶剤型で用いることが望ましく、以下の溶剤と共に混合、攪拌され、適当な樹脂含有率に調製される。用いられる溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、クロロベン

ゼン、トリクロロエチレン、塩化メチレン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等を挙げることができる。また、イミドカーボネート生成反応において用いられる有機溶媒としても上記溶媒を用いることができる。熱硬化性樹脂組成物中の樹脂含有率は接着剤の粘度、溶解性、取扱い性等を考慮して適宜調整しうるが、かかる観点から好ましくは5〜60重量%、より好ましくは10〜50重量%である。

【0034】無溶媒下においてシアナート樹脂と少なくとも1個以上のフェノール性水酸基を含む化合物とを反応させる場合は、反応開始後、系の粘度上昇に留意しつつ、例えば以下に示すような方法で反応を制御することによりイミドカーボネートの状態で保持することができる。尚、無溶媒下におけるイミドカーボネート生成反応の反応抑制にも上記溶媒を用いることができる。

【0035】反応開始後、系の反応熱を吸収すべく、ただちに充分な冷却を施すことによりイミドカーボネート生成の段階で反応を停止させることができる。

【0036】また、反応開始と同時に適量の有機溶媒を系に混入させていくことで反応の進行を適宜抑制し、イミドカーボネート生成の段階で反応を停止させることができる。尚、収率向上の点から、系に混入させる有機溶媒の注入速度は、反応の進行を停止させずに継続しうる範囲における最大限度が好ましい。

【0037】更に、エポキシ樹脂存在下で反応を開始した後、ただちに有機溶媒を系に添加してイミドカーボネートの濃度を下げることにより、速やかに反応が進行するとともに、イミドカーボネート生成の段階で反応を停止させることができる。

【0038】かかるイミドカーボネート合成反応において全てのシアナート基がイミドカーボネートに変換したことを確認した後、有機溶媒を加えて反応生成物の濃度を低下させることにより反応を停止させる。

【0039】その後、耐熱性及び接着性を熱硬化性樹脂組成物に付与するため、得られたイミドカーボネートに対してエポキシ樹脂を添加し、溶剤で適当に希釈して充分に攪拌すると本発明に係る熱硬化性樹脂組成物が得られる。

【0040】尚、イミドカーボネート生成前に触媒として添加されたエポキシ樹脂はイミドカーボネート生成後においても殆ど減少せずに残存するため、これを以て反応後に添加すべきエポキシ樹脂の一部又は全部に替えることもできる。従って、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物に配合すべきエポキシ樹脂の全量をイミドカーボネート合成時すでに系内に存在させている場合は、イミドカーボネート合成後にエポキシ樹脂を添加しなくてもよい。また、エポキシ樹脂は一種類で用いても、2種類以上の混合物で用いてもよい。

【0041】以上のようにして得られた熱硬化性樹脂組成物は、ポリイミドフィルム等の上に塗布し、150℃で1時間加熱をして硬化させることもできるが、熱硬化性樹脂組成物の配合成分、配合割合、塗布厚さ等によって加熱温度や時間が変化することはいうまでもなく、また、樹脂成分を配合する際、各樹脂成分をそれぞれ溶剤で希釈して取扱い易い粘度としてから配合してもよい。その他、本発明は、その主旨を逸脱しない範囲で当業者の知識に基づき、種々なる改良、変更、修正を加えた態様で実施しうるものである。

【0042】

【実施例】以下、実施例を挙げて更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下の記載において「部」は「重量部」を、また、IRは赤外線吸収スペクトルを意味する。

【0043】実施例 1

テトラメチルビスフェノールF ジシアナートM-30（シアナート樹脂；日本チバガイギ社製）を40部、ビスフェノールA（フェノール樹脂）を20部、エポコート828（エポキシ樹脂；油化シェルエポキシ社製）20部、メチルエチルケトン（MEK）を40部混合したのち、充分に攪拌し、80℃で4時間加熱反応させた。IRでシアナート基が完全にイミドカーボネートに変わっていることを確認した後、速やかにメチルエチルケトン（MEK）を40部加えて反応を停止させ、イミドカーボネート混入組成物を得た。

【0044】このイミドカーボネート混入組成物50部とエポコート1001（エポキシ樹脂；油化シェルエポキシ社製）を20部、メチルエチルケトン（MEK）を50部混合し充分攪拌して熱硬化性樹脂組成物を得た。

【0045】得られた熱硬化性樹脂組成物を厚さ15μmに均一になるようにアピカル50AH（ポリイミドフィルム；鐘淵化学工業社製、登録商標）上に塗布し、150℃で3時間加熱し、硬化を行った。硬化前後のポリイミドフィルムの反りを測定し、熱硬化性樹脂組成物の硬化収縮を評価した。反りは35×40mm角に切り出したサンプルの4角の高さの平均を評価尺度とし、熱硬化性樹脂組成物を上にした時の反りを－、ポリイミドフィルムを上にした時の反りを＋で表した。又、熱硬化性樹脂組成物とポリイミドフィルムの密着性を評価する為、ポリイミドフィルムに熱硬化性樹脂組成物を塗布した後、シランカップリング剤で表面処理した銅箔を120℃でラミネートし、熱硬化性樹脂組成物とポリイミドフィルム間で剥離する評価サンプルを作製し、1cm幅の測定用パターンを作製した後20℃、150℃下で90度ピール強度を測定した。その結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

	反り (mm)	ピール強度 (kg/cm)	
		20℃	150℃
実施例 1	+0.1	1.5	0.9
比較例 1	-1.8	1.3	0.7
比較例 2	+1.8	1.2	0.4
比較例 3	+1.2	1.8	0.8

【0047】比較例 1

エポキシ樹脂エポコート1001（油化シェルエポキシ社製）を60部、硬化剤としてジアミノフェニルサルフォンを10部、メチルエチルケトン50部を混合し、熱硬化性樹脂組成物を得た。得られた熱硬化性樹脂組成物を用いて実施例1と同様にサンプルを作製し、硬化前後のポリイミドフィルムの反りを測定し、接着剤の硬化収縮を評価した。又、ピール強度測定用パターンを作製し、20℃、150℃下で90度ピール強度を測定した。その結果を表1に示す。

【0048】比較例 2

実施例1と同様に調製したイミドカーボネート混入組成物50部、メチルエチルケトン50部を混合し、熱硬化性樹脂組成物を得た。得られた熱硬化性樹脂組成物を用いて実施例1と同様にサンプルを作製し、硬化前後のポリイミドフィルムの反りを測定し、接着剤の硬化収縮を評価した。又、ピール強度測定用パターンを作製し、20℃、150℃下で90度ピール強度を測定した。その*

反応時間 (hr.)	イミドカーボネート転換率 (%)			
	1	2	3	4
実施例 2	12	25	38	100
比較例 4	0	0	0	0

【0052】比較例 4

テトラメチルビスフェノールFジシアナートM-30（シアナート樹脂；日本チバガイギ社製）40部、ビスフェノールA（フェノール樹脂）を20部、メチルエチルケトン40部を混合した後、充分に攪拌し、80℃で4時間加熱反応させ、加熱開始後実施例2と同様にしてイミドカーボネートへの転換率を測定した。その結果を表2に示す。

*結果を表1に示す。

【0049】比較例 3

テトラメチルビスフェノールFジシアナートM-30（日本チバガイギ社製）40部、エポコート1001（油化シェルエポキシ社製）20部、メチルエチルケトン50部を混合し、熱硬化性樹脂組成物を得た。得られた熱硬化性樹脂組成物を用いて実施例1と同様にサンプルを作製し、硬化前後のポリイミドフィルムの反りを測定し、接着剤の硬化収縮を評価した。又、ピール強度測定用パターンを作製し、20℃、150℃下で90度ピール強度を測定した。その結果を表1に示す。

【0050】実施例 2

テトラメチルビスフェノールFジシアナートM-30（シアナート樹脂；日本チバガイギ社製）40部、ビスフェノールA（フェノール樹脂）を20部、エポコート828（エポキシ樹脂；油化シェルエポキシ社製）20部、メチルエチルケトン40部を混合した後、充分に攪拌し、80℃で4時間加熱反応させ、加熱開始後1時間毎のシアナート基のイミドカーボネートへの転換率をIRで測定した。その結果を表2に示す。尚、イミドカーボネートへの転換率とは、シアナート樹脂中の全てのシアナート基のうち、イミドカーボネートに変換したシアナート基のモル分率を意味する。

【0051】

【表2】

【0053】

【発明の効果】本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、接着性、耐熱性に優れ、更に硬化収縮が小さく寸法安定性の優れている為、接着剤、コーティング剤、塗料、注型用樹脂、電子部品実装用の基板用途に用いられる封止用樹脂、ソルダーレジスト、電気・電子機器等のハウジング材料用樹脂等に好適に用いることができる。